

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-297423

(43)Date of publication of application : 17.10.2003

(51)Int.Cl. H01M 10/40
H01M 4/58

(21)Application number : 2002-100543 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS
CORP

(22)Date of filing : 02.04.2002 (72)Inventor : NODA DAISUKE
SHIZUKA KENJI
KINOSHITA SHINICHI

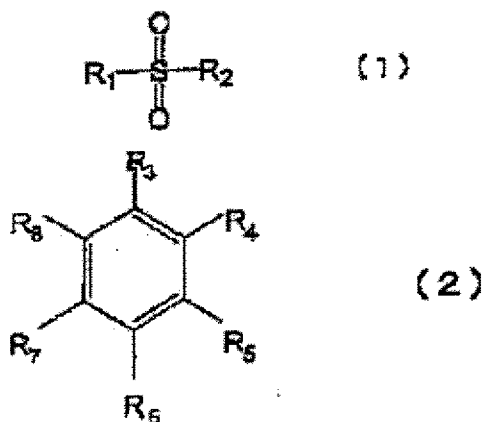
(54) NONAQUEOUS SYSTEM ELECTROLYTE SOLUTION AND NONAQUEOUS
SYSTEM ELECTROLYTE SOLUTION SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery having improved safety when overcharged and capable of suppressing battery performance degradation after high temperature preservation, and a nonaqueous system electrolyte solution from which the lithium secondary battery can be obtained.

SOLUTION: The nonaqueous system electrolyte solution secondary battery comprises negative and positive electrodes capable of storing and releasing lithium and a nonaqueous system electrolyte solution including a solute and organic solvent, wherein

the organic solvent contains a sulfone compound of general formula (1) as shown below and an aromatic compound of general formula (2) with a molecular weight equal to or less than 500.

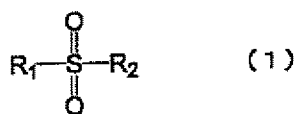


CLAIMS

[Claim(s)]

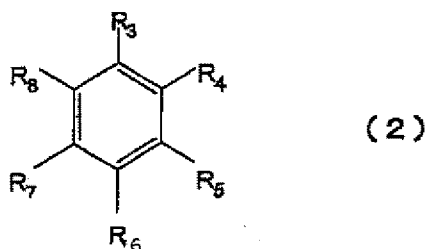
[Claim 1] In a nonaqueous electrolytic solution secondary battery provided with a nonaqueous electrolyte which consists lithium of occlusion, a negative electrode which can be emitted and an anode, a solute, and an organic system solvent, A nonaqueous electrolytic solution secondary battery containing with a molecular weight of 500 or less expressed with sulfone compounds expressed with a following general formula (1) in the above-mentioned organic system solvent, and a following general formula (2) aromatic compounds.

[Formula 1]



(Among a formula, R_1 and R_2 are the aryl groups which may be replaced with the alkyl group, alkyl group, or halogen atom which may be independently replaced with the aryl group or the halogen atom, respectively, and) R_1 and R_2 may form the cyclic structure which may combine with each other and may include the unsaturated bond.

[Formula 2]

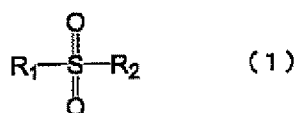


($\text{R}_3 - \text{R}_8$ are a hydrogen atom, a halogen atom, a chain alkyl group of the carbon numbers 1–12, a cycloalkyl group of the carbon numbers 5–12, an aryl group of the carbon numbers 6–12, or an aryl cycloalkyl group of the carbon numbers 11–14 independently among a formula, respectively.)

[Claim 2] In a nonaqueous electrolytic solution secondary battery provided with a nonaqueous electrolyte which consists lithium of occlusion, a negative electrode which can be emitted and an anode, a solute, and an organic system solvent, A nonaqueous electrolytic solution secondary battery containing with a molecular weight of 500 or

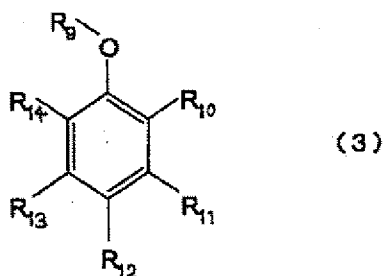
less expressed with sulfone compounds expressed with a following general formula (1) in the above-mentioned organic system solvent, and a following general formula (3) aromatic compounds.

[Formula 3]



(Among a formula, R_1 and R_2 are the aryl groups which may be replaced with the alkyl group, alkyl group, or halogen atom which may be independently replaced with the aryl group or the halogen atom, respectively, and) R_1 and R_2 may form the cyclic structure which may combine with each other and may include the unsaturated bond.

[Formula 4]



inside of formula, and R_9 — the chain alkyl group of the carbon numbers 1–12, and the cycloalkyl group of the carbon numbers 5–12. Are an aryl group of the carbon numbers 6–12, and independently $\text{R}_{10} - \text{R}_{14}$, respectively Or a hydrogen atom, It is a halogen atom, a chain alkyl group of the carbon numbers 1–12, a cycloalkyl group of the carbon numbers 5–12, or an aryl group of the carbon numbers 6–12, and it may combine with each other and R_9 , and $\text{R}_{10} - \text{R}_{14}$ may form cyclic structure.

[Claim 3] In a general formula (1), R_1 and R_2 , respectively independently, It is the phenyl group which may be replaced with an alkyl group, a methyl group, or a halogen atom of the carbon numbers 1–4 which may be replaced with a phenyl group or a halogen atom, The nonaqueous electrolytic solution secondary battery according to claim 1 or 2 which may form cyclic structure which may combine R_1 and R_2 mutually and may include an unsaturated bond.

[Claim 4] The nonaqueous electrolytic solution secondary battery according to claim 3 whose sulfone compounds expressed with a general formula (1) are a dimethylsulfone, diethyl sulfone, sulfolane, or 3-sulfolene.

[Claim 5] The nonaqueous electrolytic solution secondary battery according to any

one of claims 1 to 4 which sulfone compounds expressed with a general formula (1) contain at 0.1 to 5% of the weight of a rate of a nonaqueous electrolyte.

[Claim 6]The nonaqueous electrolytic solution secondary battery according to any one of claims 1 to 5 with which with a molecular weight of 500 or less expressed with a general formula (2) or a general formula (3) aromatic compounds are added at 0.1 to 10% of the weight of a rate of a nonaqueous electrolyte.

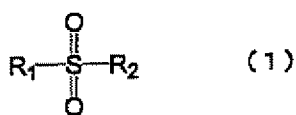
[Claim 7]The nonaqueous electrolytic solution secondary battery according to any one of claims 1 to 6 with which vinylene carbonate or vinyl ethylene carbonate is added at 0.1 to 10% of the weight of a rate of a nonaqueous electrolyte.

[Claim 8]The nonaqueous electrolytic solution secondary battery according to any one of claims 1 to 7 with which an anode contains a lithium transition metal multiple oxide.

[Claim 9]The nonaqueous electrolytic solution secondary battery according to any one of claims 1 to 8 with which a negative electrode consists of a carbon material whose d value of a lattice plane (002nd page) in an X diffraction is 0.335–0.340 nm.

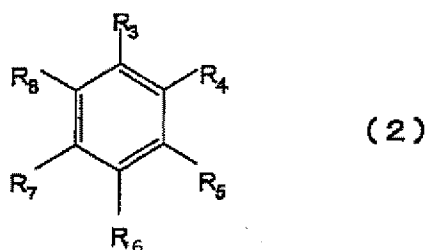
[Claim 10]It is a nonaqueous electrolyte for rechargeable batteries for using lithium combining occlusion, a negative electrode which can be emitted, and an anode, A nonaqueous electrolyte containing with a molecular weight of 500 or less expressed with sulfone compounds which consist of a solute and an organic system solvent, and are expressed with a following general formula (1) in the above-mentioned organic system solvent, and a following general formula (2) aromatic compounds.

[Formula 5]



(Among a formula, R₁ and R₂ are the aryl groups which may be replaced with the alkyl group, alkyl group, or halogen atom which may be independently replaced with the aryl group or the halogen atom, respectively, and) R₁ and R₂ may form the cyclic structure which may combine with each other and may include the unsaturated bond.

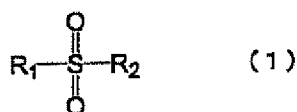
[Formula 6]



($R_3 - R_8$ are a hydrogen atom, a halogen atom, a chain alkyl group of the carbon numbers 1–12, a cycloalkyl group of the carbon numbers 5–12, an aryl group of the carbon numbers 6–12, or an aryl cycloalkyl group of the carbon numbers 11–14 independently among a formula, respectively.)

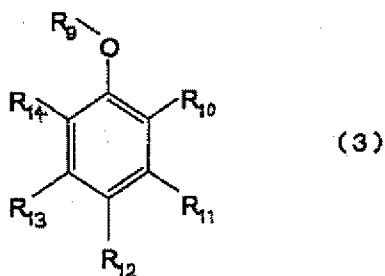
[Claim 11] It is a nonaqueous electrolyte for rechargeable batteries for using lithium combining occlusion, a negative electrode which can be emitted, and an anode. A nonaqueous electrolyte containing with a molecular weight of 500 or less expressed with sulfone compounds which consist of a solute and an organic system solvent, and are expressed with a following general formula (1) in the above-mentioned organic system solvent, and a following general formula (3) aromatic compounds.

[Formula 7]



(Among a formula, R_1 and R_2 are the aryl groups which may be replaced with the alkyl group, alkyl group, or halogen atom which may be independently replaced with the aryl group or the halogen atom, respectively, and) R_1 and R_2 may form the cyclic structure which may combine with each other and may include the unsaturated bond.

[Formula 8]



inside of formula, and R_9 — the chain alkyl group of the carbon numbers 1–12, and the cycloalkyl group of the carbon numbers 5–12. Are an aryl group of the carbon numbers 6–12, and independently $R_{10} - R_{14}$, respectively Or a hydrogen atom, It is a halogen atom, a chain alkyl group of the carbon numbers 1–12, a cycloalkyl group of the carbon numbers 5–12, or an aryl group of the carbon numbers 6–12, and it may combine with each other and R_9 , and $R_{10} - R_{14}$ may form cyclic structure.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte used for a nonaqueous electrolytic solution secondary battery and it. It is related with the nonaqueous electrolyte for providing in detail the reliable nonaqueous electrolytic solution secondary battery and it which prevented degradation of the cell at the time of high temperature preservation.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the lithium secondary battery with a high energy density attracts attention with the weight saving of an electric product, and the miniaturization. The improvement of a battery characteristic is also demanded with expansion of the field of application of a lithium secondary battery. As a solvent of the electrolysis solution of such a lithium secondary battery, For example, high dielectric constant solvents, such as cyclic carboxylate, such as cyclic carbonate, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, or gamma-butyrolactone, What mixed suitably low viscosity solvents, such as ether, such as chain carbonic ester, such as diethyl carbonate and dimethyl carbonate, or dimethoxyethane, is used. These nonaqueous solvents are solvents outstanding on a battery characteristic, such as excelling also in the stability at the time of cell use highly [a dielectric constant], since oxidation potential is high.

[0003] On the other hand, although use with potential high for the high stability of this nonaqueous solvent is possible for the electrolysis solution using the above-mentioned nonaqueous solvent therefore, what is called a overcharge phenomenon that becomes the voltage more than predetermined upper limit voltage conversely at the time of charge, etc. poses a problem easily. Since phenomena, such as ignition and a burst, can also be caused not only modification and generation of heat of a cell but when excessive if it becomes a surcharge, it is important to raise the safety of the rechargeable battery at the time of overcharge.

[0004] As a trial which raises the safety at the time of such overcharge conventionally, a overcharge inhibitor is added in an electrolysis solution and the method of intercepting current is known. Namely, when aromatic compounds, such as biphenyl which has the oxidation potential beyond the upper limit voltage value of a cell, are added in an electrolysis solution as a overcharge inhibitor and it is in an overcharging

condition. When the above-mentioned aromatic compounds carry out oxidative polymerization and form the tunic of high resistance in an active material surface, it is the method of suppressing overcharge current and stopping advance of a surcharge (for example, JP,9-106835,A etc.).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the biphenyl and 3-chlorothiophene which are the overcharge inhibitors indicated to JP,9-106835,A, Although the cell by which Fran etc. were added could secure the safety in the overcharging condition, when high temperature preservation of it was carried out by the usual charging state, the oxidative polymerization reaction which should advance at the time of overcharge advanced gradually, and it had the problem that battery capacity fell remarkably by resistance of the coat generated by it.

[0006]Then, while inhibiting the reaction at the time of the high temperature preservation of a overcharge inhibitor and securing the safety at the time of overcharge, the additive agent for maintaining the performance where after high temperature preservation was stabilized was called for.

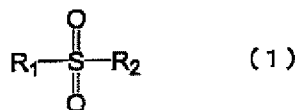
[0007]

[Means for Solving the Problem]This invention was made in view of the above-mentioned problem, the purpose inhibits a reaction at the time of high temperature preservation in a usual charging state of the conventional overcharge inhibitor, and it is in improving battery capacity after high temperature preservation. As a result of repeating examination wholeheartedly that this invention persons should attain the above-mentioned purpose, by combining with a overcharge inhibitor of a publicly known aromatic-compounds system conventionally, and using a specific compound, a reaction of aromatic compounds was inhibited, it found out that degradation of battery capacity after high temperature preservation was improvable, and this invention was completed.

[0008]Namely, in a nonaqueous electrolytic solution secondary battery provided with a nonaqueous electrolyte in which a gist of this invention consists lithium of occlusion, a negative electrode which can be emitted and an anode, a solute, and an organic system solvent, It consists without a nonaqueous electrolytic solution secondary battery containing with a molecular weight of 500 or less expressed with sulfone compounds expressed with a following general formula (1) in the above-mentioned organic system solvent, and a following general formula (2) aromatic compounds.

[0009]

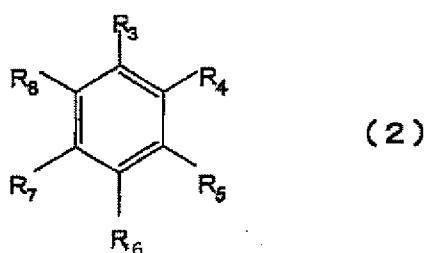
[Formula 9]



[0010](Among a formula, R_1 and R_2 are the aryl groups which may be replaced with the alkyl group, alkyl group, or halogen atom which may be independently replaced with the aryl group or the halogen atom, respectively, and) R_1 and R_2 may form the cyclic structure which may combine with each other and may include the unsaturated bond.

[0011]

[Formula 10]

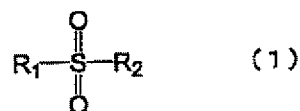


[0012]($\text{R}_3 - \text{R}_8$ are a hydrogen atom, a halogen atom, a chain alkyl group of the carbon numbers 1-12, a cycloalkyl group of the carbon numbers 5-12, an aryl group of the carbon numbers 6-12, or an aryl cycloalkyl group of the carbon numbers 11-14 independently among a formula, respectively.)

In the nonaqueous electrolytic solution secondary battery provided with the nonaqueous electrolyte in which other parts of this invention consist of lithium of occlusion, the negative electrode which can be emitted and an anode, a solute, and an organic system solvent, It consists without the nonaqueous electrolytic solution secondary battery containing with a molecular weight of 500 or less expressed with the sulfone compounds expressed with a following general formula (1) in the above-mentioned organic system solvent, and a following general formula (3) aromatic compounds.

[0013]

[Formula 11]

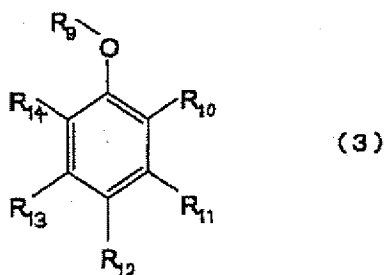


[0014](Among a formula, R_1 and R_2 are the aryl groups which may be replaced with the

alkyl group, alkyl group, or halogen atom which may be independently replaced with the aryl group or the halogen atom, respectively, and) R_1 and R_2 may form the cyclic structure which may combine with each other and may include the unsaturated bond.

[0015]

[Formula 12]

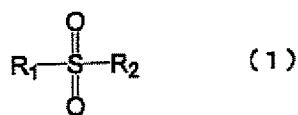


[0016]inside of formula, and R_9 -- the chain alkyl group of the carbon numbers 1-12, and the cycloalkyl group of the carbon numbers 5-12. Are an aryl group of the carbon numbers 6-12, and independently $R_{10} - R_{14}$, respectively Or a hydrogen atom, It is a halogen atom, a chain alkyl group of the carbon numbers 1-12, a cycloalkyl group of the carbon numbers 5-12, or an aryl group of the carbon numbers 6-12, and it may combine with each other and R_9 , and $R_{10} - R_{14}$ may form cyclic structure.

The gist of further others of this invention is a nonaqueous electrolyte for rechargeable batteries for using lithium combining occlusion, the negative electrode which can be emitted, and an anode, It consists of a solute and an organic system solvent, and consists, without the nonaqueous electrolyte containing with a molecular weight of 500 or less expressed with the sulfone compounds expressed with a following general formula (1) in the above-mentioned organic system solvent, and a following general formula (2) aromatic compounds.

[0017]

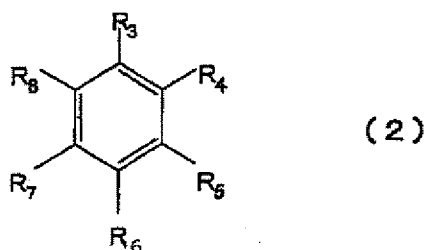
[Formula 13]



[0018](Among a formula, R_1 and R_2 are the aryl groups which may be replaced with the alkyl group, alkyl group, or halogen atom which may be independently replaced with the aryl group or the halogen atom, respectively, and) R_1 and R_2 may form the cyclic structure which may combine with each other and may include the unsaturated bond.

[0019]

[Formula 14]

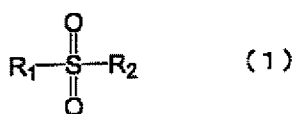


[0020]($R_3 - R_8$ are a hydrogen atom, a halogen atom, a chain alkyl group of the carbon numbers 1-12, a cycloalkyl group of the carbon numbers 5-12, an aryl group of the carbon numbers 6-12, or an aryl cycloalkyl group of the carbon numbers 11-14 independently among a formula, respectively.)

The gist of further others of this invention is a nonaqueous electrolyte for rechargeable batteries for using lithium combining occlusion, the negative electrode which can be emitted, and an anode. It consists of a solute and an organic system solvent, and consists, without the nonaqueous electrolyte containing with a molecular weight of 500 or less expressed with the sulfone compounds expressed with a following general formula (1) in the above-mentioned organic system solvent, and a following general formula (3) aromatic compounds.

[0021]

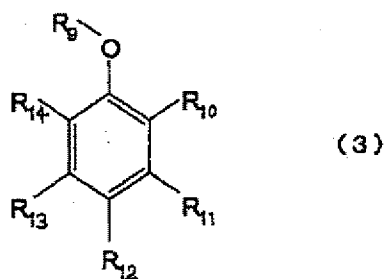
[Formula 15]



[0022](Among a formula, R_1 and R_2 are the aryl groups which may be replaced with the alkyl group, alkyl group, or halogen atom which may be independently replaced with the aryl group or the halogen atom, respectively, and) R_1 and R_2 may form the cyclic structure which may combine with each other and may include the unsaturated bond.

[0023]

[Formula 16]



[0024]inside of formula, and R_9 — the chain alkyl group of the carbon numbers 1–12, and the cycloalkyl group of the carbon numbers 5–12. Are an aryl group of the carbon numbers 6–12, and independently $R_{10} - R_{14}$, respectively Or a hydrogen atom, It is a halogen atom, a chain alkyl group of the carbon numbers 1–12, a cycloalkyl group of the carbon numbers 5–12, or an aryl group of the carbon numbers 6–12, and it may combine with each other and R_9 , and $R_{10} - R_{14}$ may form cyclic structure.

[0025]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, it explains to details per embodiment of the invention. As an organic system solvent used for the nonaqueous electrolyte of this invention, Cyclic carbonate, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, and butylene carbonate. Chain carbonic ester, such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate. Cyclic ether, such as a tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, and tetrahydropyran. Chain ether, such as dimethoxyethane and diethoxyethane, gamma-butyrolactone, chain carboxylate, such as cyclic carboxylate, such as gamma-valerolactone, methyl acetate, and methyl propionate, is mentioned, and it is independent about these — it is — two or more kinds are mixed and used suitably.

[0026]In the nonaqueous electrolyte of this invention, both the sulfone compounds expressed with said general formula (1) in an electrolysis solution and the with a molecular weight of 500 or less aromatic compounds expressed with said general formula (2) or a general formula (3) are contained. R_1 in said general formula (1) and R_2 , It is the aryl group which may be replaced with the alkyl group, alkyl group, or halogen atom which may be independently replaced with the aryl group or the halogen atom, respectively, and R_1 and R_2 may form the cyclic structure which may combine with each other and may include the unsaturated bond.

[0027]The alkyl group which above R_1 and R_2 can take is an alkyl group of the carbon numbers 1–4 preferably, and can specifically mention a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, etc. As an aryl group which can turn into a substituent of this alkyl group, although a phenyl group, a naphthyl group, an

anthranil, etc. can be mentioned, a phenyl group is preferred. As a halogen atom which can serve as a substituent of an alkyl group, a fluorine atom, a chlorine atom, and a bromine atom are preferred. Two or more these substituents may be replaced by the alkyl group, and both the aryl group and the halogen atom may replace them. The cyclic structure which above R_1 and R_2 combine mutually, and form is four or more membered-rings, and it may include the double bond or the triple bond. As bond groups which above R_1 and R_2 combine mutually, and form, For example, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$, and $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2-$ can be illustrated. The hydrogen atom of such bond groups may be replaced by an alkyl group, a halogen atom, aryl group, etc.

[0028]As an example of sulfone compounds expressed with the above-mentioned general formula (1), A dimethylsulfone, diethyl sulfone, an ethylmethylsulfone, a methylpropyl sulfone, An ethylpropylsulfone, diphenylsulfone, a methylphenyl sulfone, An ethylphenylsulfone, a dibenzylsulfone, a benzylmethylsulfone, Chain sulfones, such as a benzylethylsulfone, sulfolane, 2-methyl sulfolane, 3-methyl sulfolane, 2-ethylsulfolane, 3-ethylsulfolane, The halogenide of an annular sulfone and the above-mentioned chain sulfones, such as 2,4-dimethylsulfolane, 3-sulfolene, 3-methylsulfolene, 2-phenylsulfolane, and 3-phenylsulfolane, or an annular sulfone can be mentioned.

[0029]The dimethylsulfone from a field, the diethyl sulfone, sulfolane, and 3-sulfolene of stability within the cell of a compound are preferred also in the sulfone compounds expressed with these general formulas (1). The sulfone compounds expressed with these general formulas (1) may choose and use only one kind, and may use it combining two or more kinds. It is preferred that it is 0.1 to 5 % of the weight, and the quantity of the sulfone compounds of the general formula (1) contained in an electrolysis solution is more preferred if it is 0.1 to 2 % of the weight, and if it is 0.2 to 1 % of the weight, in addition, it is preferred. When there is too much content, the problem of having an adverse effect on a battery characteristic may arise, and if there is too little content, sufficient reaction depressor effect will not be acquired.

[0030]In this invention, the sulfone compounds expressed with the above-mentioned general formula (1), While a overcharge preventive effect is acquired by using together with with a molecular weight of 500 or less expressed with said general formula (2) or general formula (3) which oxidizes in overcharge potential regions aromatic compounds, the reaction of these aromatic compounds that happen at the time of the high temperature preservation in the usual charging potential can be inhibited.

[0031]With a molecular weight of 500 or less expressed with said general formula (2) or general formula (3) which oxidizes in the above-mentioned overcharge potential regions aromatic compounds usually have the oxidation potential in the range of 4.3–4.9V. Oxidation potential can be measured by the following cyclic voltammetry method here.

[Measuring method of oxidation potential] The platinum wire with a diameter of 1.6 mm which exposed only the bottom section Working pole, H type cell which made the lithium metal the counter electrode and the reference pole and into which the working pole and counter electrode side was divided with the glass filter is used, What carried out 0.15 mmol/g addition of the aromatic compounds used as a sample is put into the electrolysis solution which dissolved LiPF_6 in the mixed solvent of the volume ratio 7:3 of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) by the concentration of 1 mol/L at this cell. Subsequently, the potential of a working pole is swept with the sweep rate of 20mV/second to the oxidation side (** side). The potential into which the current density of 0.5 mA/cm² flows at this time is specified as oxidation onset potential. Measurement is performed at a room temperature (near 25 **) for convenience.

[0032]The oxidation potential of a compound of below 4.9V measured by the above-mentioned method is usually less than 4.7V preferably. When oxidation potential is too high, it is in the tendency for a overcharge preventive effect to become small. However, since a battery characteristic may usually be degraded also in response to the time of cell use on conditions when oxidation potential is too low, more than 4.4V uses [more than usual 4.3V] more than 4.5V still more preferably preferably.

[0033]As with a molecular weight of 500 or less expressed with the above-mentioned general formula (2) aromatic compounds, For example, biphenyl, 2-methylbiphenyl, 3-methylbiphenyl, 4-methylbiphenyl, 2-fluorobiphenyl, 3-fluorobiphenyl, 4-fluorobiphenyl, cyclohexylbenzene, 1-fluoro-2-cyclohexylbenzene, 1-fluoro-3-cyclohexylbenzene, 1-fluoro-4-cyclohexylbenzene, 2-cyclohexyltoluene, 3-cyclohexyltoluene, 4-cyclohexyltoluene, o-terphenyl, m-terphenyl, p-terphenyl, 3-cyclohexylbiphenyl, 1,3-diphenylcyclohexane, 1-cyclohexyl-3-phenylcyclohexane, 1,3-dicyclohexyl benzene, etc. are mentioned.

[0034]The aromatic compounds expressed with these general formulas (2) may choose and use only one kind, and may use it combining two or more kinds. As with a molecular weight of 500 or less expressed with the above-mentioned general formula (3) aromatic compounds, For example, diphenyl ether, 2-phenoxytoluene,

3-phenoxytoluene, 4-phenoxytoluene, bis(2-tolyl)ether, bis(3-tolyl)ether, bis(4-tolyl)ether, a dibenzofuran, 2,3-benzofuran, etc. are mentioned.

[0035]The aromatic compounds expressed with these general formulas (3) may choose and use only one kind, and may use it combining two or more kinds. With a molecular weight of 500 or less expressed with the above-mentioned general formula (2) or a general formula (3) aromatic compounds are 1 to 5% of the weight of ranges preferably [being added at 0.1 to 10% of the weight of a rate of a nonaqueous electrolyte], and more preferably.

[0036]with a molecular weight of 500 or less expressed with the sulfone compounds expressed with the above-mentioned general formula (1) and a general formula (2), or a general formula (3) aromatic compounds — in addition, if vinylene carbonate or vinyl ethylene carbonate is further used together, Since it not only demonstrates the further outstanding overcharge preventive effect and preservation stability, but becomes possible to also raise the cycle characteristic of a cell, it is desirable. As for vinylene carbonate or vinyl ethylene carbonate, it is preferred to add at 0.1 to 10% of the weight of a rate of a nonaqueous electrolyte.

[0037]Lithium salt is used as a solute in the nonaqueous electrolyte of this invention. As this lithium salt, for example LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCl , LiBr , LiCH_3SO_3 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, etc. can be mentioned. These two or more sorts may be mixed and used. Also in the above-mentioned lithium salt, it is preferred to use LiBF_4 and LiPF_6 . 0.5–2.5 M of concentration of lithium salt is usually 0.75–1.5M preferably to an electrolysis solution. Even if lithium salt concentration is too high and it is too low, the fall of electric conductivity may occur, and a battery characteristic may have an adverse effect.

[0038]The nonaqueous electrolyte of this invention can contain the ingredient of further others if needed. As other starting ingredients, various kinds of additive agents and surface-active agents for forming a tunic (SEI) in the active material surface of a cell can be mentioned, for example. The nonaqueous electrolytic solution secondary battery of this invention contains an anode, a negative electrode, and said nonaqueous electrolyte. Although used as an ingredient of the electrolyte layer between an anode and a negative electrode, as long as said nonaqueous electrolyte can raise the safety and high-temperature-preservation stability at the time of overcharge, it may usually be used anywhere in a cell.

[0039]As an active material of the anode which constitutes the rechargeable battery of this invention, a lithium transition metal multiple oxide is used preferably. As this lithium transition metal multiple oxide, lithium manganic acid ghosts, such as lithium

nickel oxides, such as lithium cobalt multiple oxides, such as LiCoO_2 , and LiNiO_2 , and LiMn_2O_4 , etc. can be mentioned, for example. The metal multiple oxide which uses especially lithium, cobalt, and/or nickel as an essential ingredient is preferred. These lithium transition metal metal multiple oxide can be stabilized by replacing some transition metal elements which serve as a subject with other metal kinds, such as aluminum, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, nickel, Cu, Zn, Mg, Ga, and Zr, and is preferred. Two or more sorts of active materials of an anode can also be used together.

[0040]As an active material of the negative electrode which constitutes the rechargeable battery of this invention, although what is necessary is just occlusion and a substance which may be emitted about lithium, carbonaceous material is preferred. As this carbonaceous material, the pyrolysis thing of the organic matter in various pyrolysis conditions, an artificial graphite, natural graphite, etc. are mentioned, for example. The artificial graphite and graphitization mesophase microsphere which were manufactured by the high temperature heat treatment of the easy graphite pitch suitably obtained from various raw materials, The material which performed various surface treatments which contain a pitch in other artificial graphites, such as graphitization mesophase pitch system carbon fiber, and refining natural graphite, or these black lead is used. Such carbonaceous material has that preferred whose d value (interlaminar distance) of the lattice plane (002nd page) for which it asked by the X diffraction by Gakushin method is 0.335–0.34 nm, and what is 0.335–0.337 nm is more preferred. As for ash, it is preferred that it is 1 or less % of the weight, it is more preferred that it is 0.5 or less % of the weight, and it is preferred that it is especially 0.1 or less % of the weight. As for the crystallite size (Lc) for which it asked by the X diffraction by Gakushin method, it is preferred that it is not less than 30 nm, it is more preferred that it is not less than 50 nm, and it is preferred that it is especially not less than 100 nm. It can mix to such carbonaceous material further, and other active materials which can emit [occlusion and] lithium can also be used for it. As an active material which can emit [occlusion and] lithium other than carbonaceous material, metallic-oxide materials, such as tin oxide and oxidized silicon, and also a lithium metal, and various lithium alloys can be illustrated. These negative pole materials may mix two or more kinds, and may be used.

[0041]An above-mentioned anode and negative electrode usually contain an above-mentioned active material and binder, respectively. As this binder, polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, styrene-butadiene rubber, polyisoprene rubber, BUDAJI ene rubber, etc. can be mentioned. Furthermore necessity can be accepted and conducting materials, such as carbon materials, such

as metallic materials, such as copper and nickel, graphite, and carbon black, can also be made to contain in an electrode. About especially an anode, it is preferred to make a conducting material contain.

[0042]It is not limited in particular for the method of manufacturing the electrode of an anode or a negative electrode. For example, add a binder, a thickener, a conducting material, a solvent, etc. to an active material if needed, and it is considered as slurry form, It can apply to the substrate of a charge collector, and can manufacture by drying, and roll forming of this active material is carried out as it is, and it is good also as a sheet electrode and can also be considered as a pellet electrode with compression molding. As a thickener, carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, hydroxymethylcellulose, ethyl cellulose, polyvinyl alcohol, oxidation starch, phosphorylation starch, casein, etc. are mentioned.

[0043]as the charge collector which can be used for an electrode -- as a negative pole collector -- metal, such as copper, nickel, and stainless steel, or an alloy -- copper is mentioned preferably -- moreover -- as a positive pole collector -- metal, such as aluminum, titanium, and tantalum, or an alloy -- aluminum and its alloy are mentioned preferably. As for the rechargeable battery of this invention, a separator is usually infixed between an anode and a negative electrode. Although not limited in particular for the construction material or shape of a separator to be used, it is stable to an electrolysis solution and it is preferred as a liquid-retentive outstanding material to use a porous sheet or a nonwoven fabric etc. which uses polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, as a raw material.

[0044]Especially about the method of manufacturing the nonaqueous secondary battery concerning this invention provided with an above-mentioned negative electrode, anode, and nonaqueous electrolyte at least, it is not limited but can choose suitably from the manufacturing methods of the nonaqueous secondary battery usually adopted. The cylinder type which was not limited in particular for the shape of the rechargeable battery of this invention, but made the sheet electrode and the separator spiral shape, It is usable in the coin type etc. which laminated the cylinder type, pellet electrode, and separator of the inside-out configuration which combined the pellet electrode and the separator.

[0045]

[Example]Hereafter, although the concrete mode of this invention is explained still in detail based on an example, this invention is not limited by the following examples unless the gist is exceeded.

[Production of an anode] An anode 90 % of the weight of cobalt acid lithium (LiCoO_2)

as positive active material, 5 % of the weight of acetylene black as a conducting agent, and 5 % of the weight of polyvinylidene fluorides (PVdF) as a binder, After mixing and slurring in N-methyl-pyrrolidone solvent, it applied to one side of 20-micrometer aluminum foil, and dried, and what was further rolled with the pressing machine was pierced and produced to punching punch 12 mm in diameter.

[0046][Production of a negative electrode] A negative electrode mixes 95 % of the weight of black lead (0.336 nm of spacings) as negative electrode active material, and 5 % of the weight of polyvinylidene fluorides (PVdF) of a binder in N-methyl-pyrrolidone solvent, After slurring, it applied to one side of copper foil of 20-micrometer thickness, and dried, and what was further rolled with the pressing machine was pierced and produced at 12 mm in diameter.

[0047][Assembly of a cell] In the dry box of argon atmosphere, CR2032 type coin cell was used and the lithium secondary battery was produced. Namely, place an anode on a positive electrode can and a 25-micrometer porous polyethylene film is placed as a separator on it, After having added the electrolysis solution after having placed the negative electrode after pressing down with the gasket made from polypropylene, and placing the spacer for thickness adjustment, and making it sink in enough in a cell, the negative electrode can was carried and the cell was obturated. It was considered as the design from which the capacity of a cell becomes the charge maximum 4.2V by the example and a comparative example, and is set to about 4.0 mAh(s) at the discharge minimum 3.0V.

[0048]Under the present circumstances, the ratio of positive-active-material weight $W(c)$ and negative-electrode-active-material weight $W(a)$, In the normal use upper limit voltage of a cell, since the range which does not cause a deposit of a lithium metal on the negative electrode in which the lithium ion emitted from an anode counters was preferred, the weight was determined so that the capacity factor R_q of a negative electrode and an anode might be set to $1.1 \leq R_q \leq 1.2$. It asked for the capacity factor R_q by $Q(a) W(x)(a) / \{Q(c) \times W(c)\}$. Electric capacity per weight of the negative electrode active material which can carry out occlusion of the lithium to the maximum was made into $Q(a)$ mAh/g, without $Q(c)$ mAh/g and a lithium metal depositing the electric capacity per weight of positive active material under the conditions corresponding to the initial charging conditions of a cell here. The anode or the negative electrode was used for the working pole, they used the lithium metal for the counter electrode, and $Q(c)$ and $Q(a)$ constructed and measured the test cell via the separator in the same electrolysis solution as the time of assembling the above-mentioned cell. That is, it asked as the capacity which an anode can charge

(discharge of the lithium ion from an anode), and capacity which a negative electrode can discharge (occlusion of the lithium ion to a negative electrode) with the lowest possible current density to the maximum potential of the anode corresponding to the initial charging conditions of the target fuel cell subsystem, or the minimum potential of a negative electrode.

[0049][evaluation of a cell] -- evaluation of a cell -- two kinds, a (i) overcharge examination and a (ii) high-temperature-preservation examination, -- having carried out .

(i) a overcharge test overcharge examination -- the initial charge and discharge (capacity check) of (1) -- subsequently -- (2) full charge operations -- it carried out in order of (3) overcharge examination ** further.

[0050]In initial charge and discharge (capacity check), it charged with the constant current constant voltage anodizing process of 1C (4.0 mA) and 4.2V maximum. The cut of charge was considered as the time of a current value reaching 0.05 mA. Constant current performed discharge to 3.0V by 0.2C. Here, in 1C, the current value which can carry out a full charge in 1 hour is expressed, and 0.2C is a current value of 1/the 5, and 2C is the twice as many current value as this, and the current value which can carry out a full charge, respectively is expressed.

[0051]Full charge operation was charged with the constant current constant voltage anodizing process (0.05-mA cut) of 4.2V maximum. The overcharge examination was considered as 4.99 V cuts or 3hr cut (it cuts in the direction which reached the either point) by 1C. As an index which looks at the superiority or inferiority of a overcharge preventive effect, the coin cell after overcharge was disassembled and the bottom used the value for Li which remains in an anode as overcharge depth in fixed quantity by ultimate analysis. When the anode presentation after a overcharge examination is expressed as Li_xCoO_2 , a surcharge will not progress but a overcharge preventive effect will be so high that x (anode Li ullage) is large.

[0052]Here, it asked for x (anode Li ullage) from the number ratio of mols of Co in the anode for which it asked by ultimate analysis (ICP AEM), and net Li. analysis with the same number of mols of net Li -- Lynn in an anode -- also performing a fixed quantity of (P) and depending this on LiPF_6 -- the total in an anode -- it deducted and asked for Li mol number equivalent to LiPF_6 from Li mol number.

(ii) a high-temperature-preservation examination high-temperature-preservation examination produces a cell apart from a overcharge examination -- the initial charge and discharge (capacity check) of (1) -- subsequently to the order of charge-and-discharge (after-preservation capacity check) ** after (2) full charge

operations, (3) high-temperature-preservation examinations, and (4) preservation, it carried out.

[0053]Initial charge and discharge and full charge operation were performed on the same conditions as a overcharge examination. The high-temperature-preservation examination saved the cell of a full charge state for seven days among 60 °C oven. After the end of a retention test, after-preservation charge and discharge were allowed to stand at the room temperature for 1 hour, returned the temperature of the cell to the room temperature, and performed constant current discharge to 3.0V by 0.2C. It charged with the constant current constant voltage anodizing process of 1C (4.0 mA) and 4.2V maximum, constant current discharge was performed to 3.0V by 0.2C, and the capacity check after preservation was performed. The cut of the charge at this time was considered as the time of a current value reaching 0.05 mA.

[0054]As an index which looks at high-temperature-preservation stability, what has large capacity can say that high-temperature-preservation stability is high using the capacity in an after-preservation capacity check.

As example 1 electrolysis solution, to the mixed solvent of the volume ratio 3:7 of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC). It is 2% of the weight of concentration about cyclohexylbenzene, and what added the dimethylsulfone by 1% of the weight of concentration further was used for the electrolysis solution in which lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) was dissolved by the concentration of 1 mol/l.

[0055]Evaluation of the lithium secondary battery manufactured by said method and Li analysis in the electrode which disassembles the cell after overcharge were conducted. A result is shown in table-1.

Evaluation of a lithium secondary battery and Li analysis in the electrode which disassembles the cell after overcharge were conducted like Example 1 except having added cyclohexylbenzene by 2% of the weight of concentration, and having added diethyl sulfone by 1% of the weight of concentration as example 2 additive agent. A result is shown in table-1.

[0056]Cyclohexylbenzene as example 3 additive agent by 2% of the weight of concentration. It is 1% of the weight of concentration about a dimethylsulfone, and evaluation of a lithium secondary battery and Li analysis in the electrode which disassembles the cell after overcharge were conducted like Example 1 except having added vinylene carbonate by 2% of the weight of concentration further. A result is shown in table-1.

[0057]Evaluation of a lithium secondary battery and Li analysis in the electrode which disassembles the cell after overcharge were conducted like Example 1 except having

added the dibenzofuran by 2% of the weight of concentration, and having added the dimethylsulfone by 1% of the weight of concentration as example 4 additive agent. A result is shown in table-1.

[0058]By 2% of the weight of concentration, for a dibenzofuran a dimethylsulfone as example 5 additive agent by 1% of the weight of concentration. Evaluation of a lithium secondary battery and Li analysis in the electrode which disassembles the cell after overcharge were conducted like Example 1 except furthermore having added vinylene carbonate by 2% of the weight of concentration. A result is shown in table-1.

[0059]Evaluation of a lithium secondary battery and Li analysis in the electrode which disassembles the cell after overcharge were conducted like Example 1 except not having added comparative example 1 additive agent. A result is shown in table-1.

Evaluation of a lithium secondary battery and Li analysis in the electrode which disassembles the cell after overcharge were conducted like Example 1 except having added cyclohexylbenzene at 2% of the weight of a rate as comparative example 2 additive agent. A result is shown in table-1. The voltage oscillation considered to be based on a short circuit at the time of overcharge was observed, and the apparent overcharge current amount became large.

[0060]It is 2% of the weight of a rate about cyclohexylbenzene as comparative example 3 additive agent, and evaluation of a lithium secondary battery and Li analysis in the electrode which disassembles the cell after overcharge were conducted like Example 1 except having added vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate. A result is shown in table-1.

[0061]Evaluation of a lithium secondary battery and Li analysis in the electrode which disassembles the cell after overcharge were conducted like Example 1 except having added the dibenzofuran at 2% of the weight of a rate as comparative example 4 additive agent. A result is shown in table-1. The voltage oscillation considered to be based on a short circuit at the time of overcharge was observed, and the apparent overcharge current amount became large.

[0062]It is 2% of the weight of a rate about a dibenzofuran as comparative example 5 additive agent, and evaluation of a lithium secondary battery and Li analysis in the electrode which disassembles the cell after overcharge were conducted like Example 1 except having added vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate. A result is shown in table-1.

[0063]

[Table 1]

表-1

	添加剤1	添加剤2	添加剤3	過充電深度X in Li_xCoO_2	保存後容量 (mAh/g)
実施例1	シクロヘキシ ルベンゼン	ジメチル スルホン	無し	0.275	110.0
実施例2	シクロヘキシ ルベンゼン	ジエチル スルホン	無し	0.273	107.4
実施例3	シクロヘキシ ルベンゼン	ジメチル スルホン	ビニレンカ ーボネート	0.298	110.1
実施例4	ジベンゾ フラン	ジメチル スルホン	無し	0.260	103.6
実施例5	ジベンゾ フラン	ジメチル スルホン	ビニレンカ ーボネート	0.272	107.9
比較例1	無し	無し	無し	0.163	106.1
比較例2	シクロヘキシ ルベンゼン	無し	無し	0.231	100.2
比較例3	シクロヘキシ ルベンゼン	無し	ビニレンカ ーボネート	0.253	104.9
比較例4	ジベンゾ フラン	無し	無し	0.220	98.5
比較例5	ジベンゾ フラン	無し	ビニレンカ ーボネート	0.238	102.1

[0064]By adding both the sulfone compounds expressed with said general formula (1), and with a molecular weight of 500 or less expressed with said general formula (2) or general formula (3) which oxidizes in overcharge potential regions aromatic compounds from the above-mentioned table-1, While the safety at the time of overcharge improves, it turns out that the reaction of the overcharge additive agent under high temperature preservation can be inhibited, and the degradation of a cell can be eased.

[0065]

[Effect of the Invention]It not only can raise the safety at the time of overcharge by a overcharge inhibitor, but according to this invention, the electrolysis solution which can also control battery capacity degradation after high temperature preservation is provided.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-297423
(P2003-297423A)

(43) 公開日 平成15年10月17日 (2003. 10. 17)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース(参考)

H 0 1 M 10/40
4/58H 0 1 M 10/40
4/58A 5 H 0 2 9
5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-100543(P2002-100543)

(22) 出願日 平成14年4月2日 (2002. 4. 2)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 野田 大介

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 志塚 賢治

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

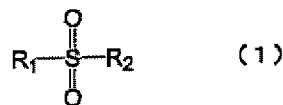
(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池及びそれに用いる非水系電解液

(57) 【要約】

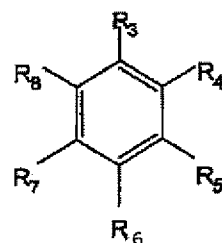
【課題】 過充電時の安全性が高くかつ高温保存後の電池性能劣化が抑制されたリチウム二次電池及びそれを得ることのできる非水系電解液を提供する。

【解決手段】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と溶質及び有機系溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、上記有機系溶媒中に、下記一般式(1)で表されるスルホン化合物と下記一般式(2)で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有する非水系電解液二次電池。

【化1】



【化2】

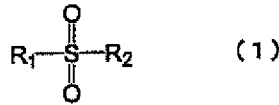


(2)

【特許請求の範囲】

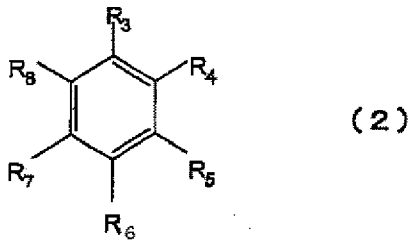
【請求項 1】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と溶質及び有機系溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、上記有機系溶媒中に、下記一般式 (1) で表されるスルホン化合物と下記一般式 (2) で表される分子量 500 以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【化 1】



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、 R_1 と R_2 は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。)

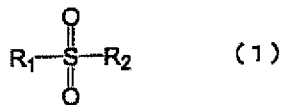
【化 2】



(式中、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 12 の鎖状アルキル基、炭素数 5 ～ 12 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、或いは炭素数 11 ～ 14 のアリールシクロアルキル基である。)

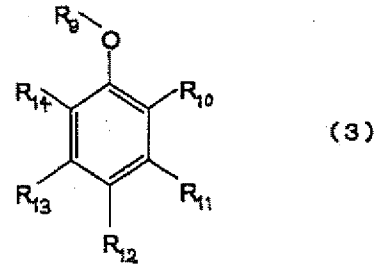
【請求項 2】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と溶質及び有機系溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、上記有機系溶媒中に、下記一般式 (1) で表されるスルホン化合物と下記一般式 (3) で表される分子量 500 以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【化 3】



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、 R_1 と R_2 は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。)

【化 4】



10 (式中、 R_9 は炭素数 1 ～ 12 の鎖状アルキル基、炭素数 5 ～ 12 のシクロアルキル基、或いは炭素数 6 ～ 12 のアリール基であり、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{14}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 12 の鎖状アルキル基、炭素数 5 ～ 12 のシクロアルキル基、或いは炭素数 6 ～ 12 のアリール基であり、 R_9 と $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{14}$ とは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

20 【請求項 3】 一般式 (1) において、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又はメチル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基であり、 R_1 と R_2 は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい、請求項 1 又は 2 に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 4】 一般式 (1) で表されるスルホン化合物が、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン又は 3-スルホレンである、請求項 3 に記載の非水系電解液二次電池。

30 【請求項 5】 一般式 (1) で表されるスルホン化合物が、非水系電解液の 0.1 ～ 5 重量% の割合で含有されている、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 6】 一般式 (2) または一般式 (3) で表される分子量 500 以下の芳香族化合物が、非水系電解液の 0.1 ～ 10 重量% の割合で添加されている、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 7】 ビニレンカーボネート又はビニルエチレンカーボネートが非水系電解液の 0.1 ～ 10 重量% の割合で添加されている、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

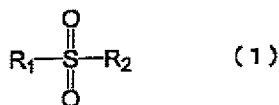
40 【請求項 8】 正極が、リチウム遷移金属複合酸化物を含有する、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 9】 負極が、X 線回折における格子面 (002 面) の d 値が 0.335 ～ 0.340 nm の炭素材料からなる、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

50 【請求項 10】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と組合せて使用するための二次電池用非水系電解液であって、溶質及び有機系溶媒からなり、上記有機系溶媒中に、下記一般式 (1) で表されるスルホ

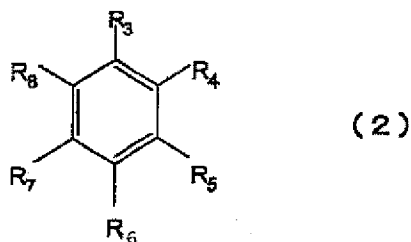
ン化合物と下記一般式(2)で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液。

【化5】



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、 R_1 と R_2 は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。)

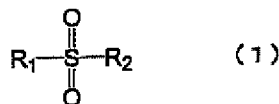
【化6】



(式中、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_8$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、或いは炭素数11～14のアリールシクロアルキル基である。)

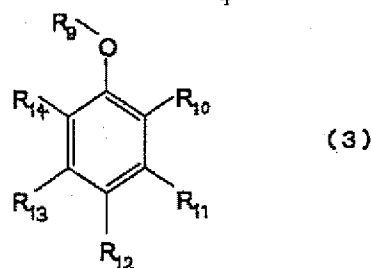
【請求項11】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と組合せて使用するための二次電池用非水系電解液であって、溶質及び有機系溶媒からなり、上記有機系溶媒中に、下記一般式(1)で表されるスルホン化合物と下記一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液。

【化7】



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、 R_1 と R_2 は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。)

【化8】



(式中、 R_9 は炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、或いは炭素数6～12のアリール基であり、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{14}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、或いは炭素数6～12のアリール基であり、 R_9 と $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{14}$ とは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解液二次電池及びそれに用いる非水系電解液に関する。詳しくは、高温保存時の電池の劣化を防止した信頼性の高い非水系電解液二次電池及びそれを提供するための非水系電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池が注目されている。また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い、電池特性の改善も要望されている。このようなリチウム二次電池の電解液の溶媒としては、例えば炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の環状炭酸エステル類またはγ-ブチロラクトン等の環状カルボン酸エステル類などの高誘電率溶媒と、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等の鎖状炭酸エステル類またはジメトキシエタン等のエーテル類などの低粘度溶媒を適宜混合したものが用いられている。これらの非水系溶媒は、誘電率が高く、また酸化電位が高いために電池使用時の安定性にも優れる等の電池特性上優れた溶媒である。

【0003】一方、上記非水系溶媒を用いた電解液は、該非水系溶媒の高安定性のために高い電位での使用が可能であるが故に、逆に充電時等に所定の上限電圧以上の電圧になる、いわゆる過充電現象が問題となりやすい。過充電になると、電池の変形や発熱だけでなく、甚だしい場合には発火、破裂等の現象をも招き得るため、過充電時の二次電池の安全性を向上させることは重要である。

【0004】従来、このような過充電時の安全性を向上させる試みとして、過充電防止剤を電解液中に添加して、電流を遮断する方法が知られている。即ち、過充電防止剤として、電池の上限電圧値以上の酸化電位を有するピフェニル等の芳香族化合物を電解液中に添加し、過充電状態となった際には、上記芳香族化合物が酸化重合

して活物質表面に高抵抗の被膜を形成することによって過充電電流を抑えて過充電の進行を止める方法である（例えば、特開平 9-106835 号公報等）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平 9-106835 号公報に記載された過充電防止剤であるビスフェニルや 3-クロロチオフェン、フラン等が添加された電池は過充電状態での安全性は確保できるものの、通常の充電状態で高温保存した場合、過充電時に進行するはずの酸化重合反応が徐々に進行してしまい、それによって生成した皮膜の抵抗により電池性能が著しく低下するという問題があった。

【0006】そこで、過充電防止剤の高温保存時における反応を抑制し、過充電時の安全性を確保するとともに、高温保存後も安定した性能を維持するための添加剤が求められていた。

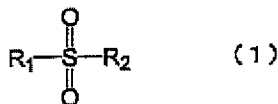
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記問題点に鑑みなされたもので、その目的は、従来の過充電防止剤の通常充電状態での高温保存時の反応を抑制し、高温保存後の電池性能を高めることにある。本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、従来公知の芳香族化合物系の過充電防止剤と併せて特定の化合物を用いることによって、芳香族化合物の反応を抑制し、高温保存後の電池性能の劣化を改善できることを見出して、本発明を完成した。

【0008】即ち本発明の要旨は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と溶質及び有機系溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、上記有機系溶媒中に、下記一般式（1）で表されるスルホン化合物と下記一般式（2）で表される分子量 500 以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池、に存する。

【0009】

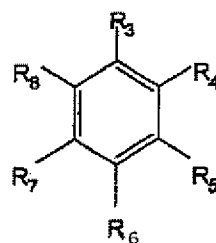
【化 9】



【0010】（式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、 R_1 と R_2 は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。）

【0011】

【化 10】



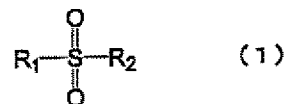
(2)

【0012】（式中、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_8$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～12 の鎖状アルキル基、炭素数 5～12 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、或いは炭素数 11～14 のアリールシクロアルキル基である。）

本発明の他の要旨は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と溶質及び有機系溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、上記有機系溶媒中に、下記一般式（1）で表されるスルホン化合物と下記一般式（3）で表される分子量 500 以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池、に存する。

【0013】

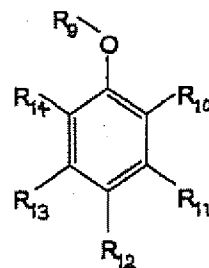
【化 11】



【0014】（式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、 R_1 と R_2 は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。）

【0015】

【化 12】



(3)

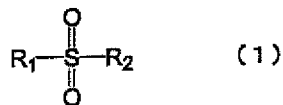
【0016】（式中、 R_9 は炭素数 1～12 の鎖状アルキル基、炭素数 5～12 のシクロアルキル基、或いは炭素数 6～12 のアリール基であり、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{14}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～12 の鎖状アルキル基、炭素数 5～12 のシクロアルキル基、或いは炭素数 6～12 のアリール基であり、 R_9 と $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{14}$ とは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。）

また本発明のさらに他の要旨は、リチウムを吸蔵・放出

することが可能な負極及び正極と組合せて使用するための二次電池用非水系電解液であって、溶質及び有機系溶媒からなり、上記有機系溶媒中に、下記一般式(1)で表されるスルホン化合物と下記一般式(2)で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液、に存する。

【0017】

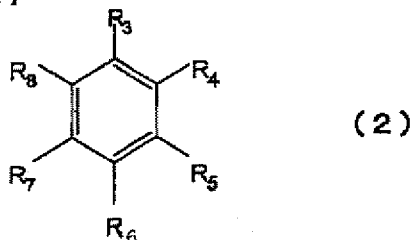
【化13】



【0018】(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、 R_1 と R_2 は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。)

【0019】

【化14】

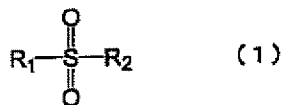


【0020】(式中、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_8$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、或いは炭素数11～14のアリールシクロアルキル基である。)

また本発明のさらに他の要旨は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と組合せて使用するための二次電池用非水系電解液であって、溶質及び有機系溶媒からなり、上記有機系溶媒中に、下記一般式(1)で表されるスルホン化合物と下記一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液、に存する。

【0021】

【化15】

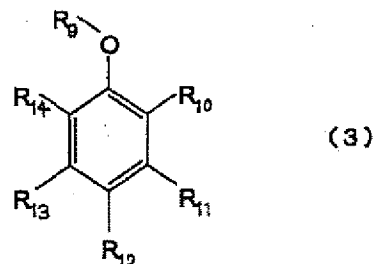


【0022】(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、 R_1 と R_2 は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形

成していてもよい。)

【0023】

【化16】



【0024】(式中、 R_9 は炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、或いは炭素数6～12のアリール基であり、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{14}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、或いは炭素数6～12のアリール基であり、 R_9 と $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{14}$ とは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

20 【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。本発明の非水系電解液に使用される有機系溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状炭酸エステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等の鎖状エーテル類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状カルボン酸エステル類等が挙げられ、これらを単独であるいは適宜2種類以上を混合して使用する。

【0026】本発明の非水系電解液においては、電解液中に前記一般式(1)で表されるスルホン化合物と、前記一般式(2)または一般式(3)で表される、分子量500以下の芳香族化合物を共に含有することを特徴とする。前記一般式(1)中の R_1 及び R_2 は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、 R_1 と R_2 は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。

【0027】上記の R_1 及び R_2 が取り得るアルキル基は、好ましくは炭素数1～4のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等を挙げることができる。該アルキル基の置換基となりうるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基などを挙げることができるが、フェニル基が好ましい。また、アルキル基の置換基

となりうるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が好ましい。これらの置換基はアルキル基に複数個置換していてもよく、またアリール基とハロゲン原子とが共に置換していてもよい。上記の R_1 及び R_2 が互いに結合して形成する環状構造は4員環以上であり、それは二重結合または三重結合を含んでいてもよい。上記の R_1 と R_2 とが互いに結合して形成する結合基としては、例えば $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CHCH_2-$ 、 $-CH=CHCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH=CHCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2C\equiv CCH_2-$ を例示することができる。これらの結合基の水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基などによって置換されていてもよい。

【0028】上記一般式(1)で表されるスルホン化合物の具体例としては、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、エチルメチルスルホン、メチルプロピルスルホン、エチルプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、エチルフェニルスルホン、ジベンジルスルホン、ベンジルメチルスルホン、ベンジリエチルスルホン等の鎖状スルホン、スルホラン、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、2-エチルスルホラン、3-エチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-スルホレン、3-メチルスルホレン、2-フェニルスルホラン、3-フェニルスルホラン等の環状スルホン及び上記鎖状スルホンや環状スルホンのハロゲン化合物を挙げることができる。

【0029】これらの一般式(1)で表されるスルホン化合物の中でも化合物の電池内での安定性の面からジメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン及び3-スルホレンが好ましい。これらの一般式(1)で表されるスルホン化合物は一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。電解液中に含まれる一般式(1)のスルホン化合物の量は0.1~5重量%であることが好ましく、0.1~2重量%であればより好ましく、0.2~1重量%であればなお好ましい。含有量が多すぎると電池特性に悪影響を及ぼすという問題点が生じることがあり、また、含有量が少なすぎると充分な反応抑制効果が得られない。

【0030】本発明においては、上記一般式(1)で表されるスルホン化合物は、過充電電位領域で酸化される前記一般式(2)または一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物と併用することにより、過充電防止効果が得られるとともに、通常の充電電位での高温保存時に起こる該芳香族化合物の反応を抑制することができる。

【0031】上記の過充電電位領域で酸化される前記一般式(2)または一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物は、その酸化電位を通常4.3~

4.9Vの範囲に有するものである。ここで酸化電位は、下記のサイクリックボルタンメトリー法によって測定することができる。

【酸化電位の測定法】底面部分のみ露出した径1.6mmの白金線を作用極、リチウム金属を対極および参照極とした、ガラスフィルターで作用極側と対極側が区切られたH型セルを用いて、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との体積比率7:3の混合溶媒に $LiPF_6$ を1mol/Lの濃度で溶解した電解液に試料となる芳香族化合物を0.15mmol/g添加したものをこのセルに入れる。次いで、作用極の電位を酸化側(貴側)に20mV/秒の掃引速度で掃引する。このとき0.5mA/cm²の電流密度が流れ出す電位を酸化開始電位と規定する。測定は便宜上室温(25℃付近)で行う。

【0032】上記の方法によって測定される、化合物の酸化電位は、通常4.9V以下、好ましくは4.7V以下である。酸化電位が高すぎると過充電防止効果が小さくなる傾向にある。ただし、あまりに酸化電位が低いと通常条件での電池使用時にも反応して電池特性を劣化させることがあるので、通常4.3V以上、好ましくは4.4V以上、さらに好ましくは4.5V以上とする。

【0033】上記一般式(2)で表される分子量500以下の芳香族化合物としては、例えばビフェニル、2-メチルビフェニル、3-メチルビフェニル、4-メチルビフェニル、2-フルオロビフェニル、3-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、2-シクロヘキシルトルエン、3-シクロヘキシルトルエン、4-シクロヘキシルトルエン、o-ターフェニル、m-ターフェニル、p-ターフェニル、3-シクロヘキシルビフェニル、1,3-ジフェニルシクロヘキサン、1-シクロヘキシル-3-フェニルシクロヘキサン、1,3-ジシクロヘキシルベンゼン等が挙げられる。

【0034】これらの一般式(2)で表される芳香族化合物は一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。また上記一般式

(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物としては、例えばジフェニルエーテル、2-フェノキシトルエン、3-フェノキシトルエン、4-フェノキシトルエン、ビス(2-トリル)エーテル、ビス(3-トリル)エーテル、ビス(4-トリル)エーテル、ジベンゾフラン、2,3-ベンゾフラン等が挙げられる。

【0035】これらの一般式(3)で表される芳香族化合物は一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。上記一般式(2)または一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物は、非水系電解液の0.1~10重量%の割合で

添加されているのが好ましく、より好ましくは1～5重量%の範囲である。

【0036】上記一般式(1)で表されるスルホン化合物、並びに一般式(2)または一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物に加えて、さらにビニレンカーボネート又はビニルエチレンカーボネートを併用すると、一層優れた過充電防止効果及び保存安定性を発揮させるだけでなく、電池のサイクル特性も向上させることが可能となるので好ましい。ビニレンカーボネート又はビニルエチレンカーボネートは非水系電解液の0.1～10重量%の割合で添加するのが好ましい。

【0037】本発明の非水系電解液中の溶質としては、リチウム塩を用いる。該リチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等を挙げることができる。これらの2種以上を混合して用いてもよい。上記リチウム塩の中でも、 LiBF_4 及び LiPF_6 を使用するのが好ましい。リチウム塩の濃度は、電解液に対して、通常0.5～2.5M、好ましくは0.75～1.5Mである。リチウム塩濃度が高すぎても低すぎても電導度の低下が起き、電池特性に悪影響があることがある。

【0038】本発明の非水系電解液は、必要に応じてさらに他の成分を含有することができる。かかる他の成分としては、例えば、電池の活物質表面に被膜(SEI)を形成するための各種の添加剤や界面活性剤を挙げることができる。本発明の非水系電解液二次電池は、正極、負極及び前記非水系電解液を含有する。前記非水系電解液は、通常、正極と負極との間の電解質層の成分として用いられるが、過充電時の安全性と高温保存安定性を向上させることができれば、電池のどこに用いられていてもよい。

【0039】本発明の二次電池を構成する正極の活物質としては、好ましくはリチウム遷移金属複合酸化物を使用する。該リチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば LiCoO_2 等のリチウムコバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウムニッケル酸化物、 LiMn_2O_4 等のリチウムマンガン酸化物等を挙げることができる。特にリチウムとコバルト及び／又はニッケルとを必須成分とする金属複合酸化物が好ましい。これらリチウム遷移金属金属複合酸化物は、主体となる遷移金属元素の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等の他の金属種で置き換えることにより安定化させることができ、好ましい。正極の活物質を複数種併用することもできる。

【0040】本発明の二次電池を構成する負極の活物質としては、リチウムを吸蔵及び放出し得る物質であればよいが、炭素質物が好ましい。該炭素質物としては、例

えば様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。好適には種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛並びに黒鉛化メソフェーズ小球体、黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維等の他の人造黒鉛及び精製天然黒鉛、或いはこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施した材料が使用される。これらの炭素質物は、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が0.335～0.34nmであるものが好ましく、0.335～0.337nmであるものがより好ましい。灰分は1重量%以下であるのが好ましく、0.5重量%以下であるのがより好ましく、0.1重量%以下であるのが特に好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は30nm以上であるのが好ましく、50nm以上であるのがより好ましく、100nm以上であるのが特に好ましい。これらの炭素質物にリチウムを吸蔵・放出可能な他の活物質を更に混合して用いることもできる。炭素質物以外のリチウムを吸蔵・放出可能な活物質としては、酸化錫、酸化珪素等の金属酸化物材料、更にはリチウム金属並びに種々のリチウム合金を例示することができる。これらの負極材料は二種類以上を混合して用いてもよい。

【0041】上記の正極及び負極は、それぞれ、通常、上記の活物質と結着剤とを含有する。該結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。さらに必要に応じて、電極中には、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素材料等の導電材を含有させることもできる。特に正極については、導電材を含有させるのが好ましい。

【0042】正極又は負極の電極を製造する方法については、特に限定されない。例えば、活物質に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより製造することができるし、また、該活物質をそのままロール成形してシート電極としてもよく、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。

【0043】電極に使用できる集電体としては、負極集電体として、銅、ニッケル、ステンレス等の金属又は合金、好ましくは銅が挙げられ、また、正極集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又は合金、好ましくはアルミニウム及びその合金が挙げられる。本発明の二次電池は、通常、正極と負極との間にセパレータが介装される。使用するセパレータの材質や形状については、特に限定されないが、電解液に対して安

10

20

30

40

50

定で、保液性の優れた材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等を用いるのが好ましい。

【0044】少なくとも上記の負極、正極及び非水系電解液を備えた本発明に係る非水系二次電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている非水系二次電池の製造方法の中から適宜選択することができる。また、本発明の二次電池の形状については特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

【0045】

【実施例】以下、本発明の具体的態様を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

【正極の作製】正極は、正極活物質としてのコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 90重量%と導電剤としてのアセチレンブラック 5重量%と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5重量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した後、20 μm のアルミ箔の片面に塗布し乾燥し、さらにプレス機で圧延したものを直径12mmの打ち抜きポンチで打ち抜いて作製した。

【0046】【負極の作製】負極は、負極活物質としての黒鉛 (面間隔0.336nm) 95重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5重量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した後、20 μm 厚さの銅箔の片面に塗布し乾燥し、さらにプレス機で圧延したものを直径12mmで打ち抜いて作製した。

【0047】【電池の組立】アルゴン雰囲気の下ドライボックス内で、CR2032型コインセルを使用して、リチウム二次電池を作製した。即ち、正極缶の上に正極を置き、その上にセパレータとして25 μm の多孔性ポリエチレンフィルムを置き、ポリプロピレン製ガasketで押さえた後、負極を置き、厚み調整用のスペーサーを置いた後、電解液を加え電池内に十分しみこませた後、負極缶を載せて電池を封口した。なお、実施例および比較例で電池の容量は、充電上限4.2V、放電下限3.0Vで約4.0mAhになる設計とした。

【0048】この際、正極活物質重量 $W(c)$ と負極活物質重量 $W(a)$ との比率は、電池の通常使用上限電圧において、正極から放出されるリチウムイオンが、対向する負極上でリチウム金属の析出を起こさない範囲が好ましいので、負極と正極との容量比 R_q が $1.1 \leq R_q \leq 1.2$ となるように、その重量を決定した。なお、容量比 R_q は、 $Q(a) \cdot W(a) / \{Q(c) \cdot W(c)\}$ で求めた。ここで、電池の初期充電条件に対応

する条件下での、正極活物質の重量当たりの電気容量を $Q(c)$ mAh/g、リチウム金属が析出することなしにリチウムを最大限に吸蔵しうる負極活物質の重量当たりの電気容量を $Q(a)$ mAh/gとした。 $Q(c)$ 及び $Q(a)$ は、正極あるいは負極を作用極に、対極にリチウム金属を用い、上記電池を組み立てる際と同じ電解液中でセパレータを介して試験セルを組んで測定した。すなわち目的とする電池系の初期充電条件に対応する正極の上限電位あるいは負極の下限電位まで、可能な限り低い電流密度で、正極が充電 (正極からのリチウムイオンの放出) できる容量、負極が放電 (負極へのリチウムイオンの吸蔵) できる容量として求めた。

【0049】【電池の評価】電池の評価は (i) 過充電試験、及び (ii) 高温保存試験の二種類を行った。

(i) 過充電試験

過充電試験は、(1) 初期充放電 (容量確認)、次いで (2) 満充電操作、さらに (3) 過充電試験、の順に行った。

【0050】初期充放電 (容量確認) においては、1C (4.0mA)、4.2V上限の定電流定電圧法により充電した。充電のカットは、電流値が0.05mAに到達した時点とした。放電は0.2Cで3.0Vまで定電流で行った。ここで、1Cとは1時間で満充電できる電流値を表わし、0.2Cはその1/5の電流値で、また2Cはその2倍の電流値で、それぞれ満充電できる電流値を表わす。

【0051】満充電操作は、4.2V上限の定電流定電圧法 (0.05mAカット) により充電した。過充電試験は、1Cで4.9Vカット又は3hrカット (どちらから先に到達した方でカット) とした。過充電防止効果の優劣を見る指標としては、過充電後のコインセルを解体し、正極中に残存しているLiを元素分析で定量した値を、過充電深度として用いた。過充電試験後の正極組成を Li_xCoO_2 と表す時、 x (正極Li残存量) が大きいほど過充電が進んでおらず、過充電防止効果が高いことになる。

【0052】ここで、 x (正極Li残存量) は元素分析 (ICP発光分析) により求めた正極中のCoと正味のLiのモル数比より求めた。なお、正味のLiのモル数は同様の分析で正極中のリン (P) の定量も行い、これを LiPF_6 によるものとし、正極中の全Liモル数から LiPF_6 に相当するLiモル数を差し引いて求めた。

(ii) 高温保存試験

高温保存試験は過充電試験とは別に電池を作製し、

(1) 初期充放電 (容量確認)、次いで (2) 満充電操作、(3) 高温保存試験、(4) 保存後充放電 (保存後容量確認)、の順に行った。

【0053】初期充放電、満充電操作は過充電試験と同様の条件で行った。高温保存試験は満充電状態の電池を

60℃のオープン中、7日間保存した。保存後充放電は保存試験終了後、1時間室温で放置して電池の温度を室温に戻し、0.2Cで3.0Vまで定電流放電を行った。さらに、1C(4.0mA)、4.2V上限の定電流定電圧法により充電し、0.2Cで3.0Vまで定電流放電を行い、保存後の容量確認を行った。このときの充電のカットは、電流値が0.05mAに到達した時点とした。

【0054】高温保存安定性を見る指標としては保存後容量確認における容量を用い、容量が大きいものが高温保存安定性が高いと言える。

実施例1

電解液として、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比3:7の混合溶媒に、1モル/リットルの濃度で六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を溶解させた電解液にシクロヘキシルベンゼンを2重量%の濃度で、さらにジメチルスルホンを1重量%の濃度で添加したものを用いた。

【0055】前記方法により製造したリチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

実施例2

添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを2重量%の濃度で、ジエチルスルホンを1重量%の濃度で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

【0056】実施例3

添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを2重量%の濃度で、ジメチルスルホンを1重量%の濃度で、さらにビニレンカーボネートを2重量%の濃度で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

【0057】実施例4

添加剤としてジベンゾフランを2重量%の濃度で、ジメチルスルホンを1重量%の濃度で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

【0058】実施例5

添加剤としてジベンゾフランを2重量%の濃度で、ジメチルスルホンを1重量%の濃度で、さらにビニレンカーボネートを2重量%の濃度で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

【0059】比較例1

添加剤を加えなかったこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

比較例2

添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを2重量%の割合で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。なお、過充電時に短絡によると思われる電圧振動が観測され、見かけの過充電電流量は大きくなった。

【0060】比較例3

添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを2重量%の割合で、またビニレンカーボネートを2重量%の割合で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

【0061】比較例4

添加剤としてジベンゾフランを2重量%の割合で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。なお、過充電時に短絡によると思われる電圧振動が観測され、見かけの過充電電流量は大きくなった。

【0062】比較例5

添加剤としてジベンゾフランを2重量%の割合で、またビニレンカーボネートを2重量%の割合で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

【0063】

【表1】

表-1

	添加剤1	添加剤2	添加剤3	過充電深度X in Li_xCoO_2	保存後容量 (mAh/g)
実施例1	シクロヘキシ ルベンゼン	ジメチル スルホン	無し	0.275	110.0
実施例2	シクロヘキシ ルベンゼン	ジエチル スルホン	無し	0.273	107.4
実施例3	シクロヘキシ ルベンゼン	ジメチル スルホン	ビニレンカ ーボネート	0.298	110.1
実施例4	ジベンゾ フラン	ジメチル スルホン	無し	0.260	103.6
実施例5	ジベンゾ フラン	ジメチル スルホン	ビニレンカ ーボネート	0.272	107.9
比較例1	無し	無し	無し	0.163	106.1
比較例2	シクロヘキシ ルベンゼン	無し	無し	0.231	100.2
比較例3	シクロヘキシ ルベンゼン	無し	ビニレンカ ーボネート	0.253	104.9
比較例4	ジベンゾ フラン	無し	無し	0.220	98.5
比較例5	ジベンゾ フラン	無し	ビニレンカ ーボネート	0.238	102.1

【0064】上記表-1より、前記一般式(1)で表されるスルホン化合物と、過充電電位領域で酸化される前記一般式(2)または一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物とを共に添加することによって、過充電時の安全性が向上するとともに、高温保存中の過充電添加剤の反応を抑制し、電池の性能低下を緩和*

*することができることがわかる。

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、過充電防止剤による過充電時の安全性を向上させることができるだけでなく、高温保存後の電池性能劣化をも抑制することのできる電解液が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 木下 信一
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ12 AK03 AL06 AM03
AM05 AM07 BJ03 BJ27 DJ16
DJ17 EJ11 HJ01 HJ02 HJ13
5H050 AA03 AA10 AA15 BA17 CA08
CB08 FA17 FA19 HA13